



201734132

申請日: 105/12/06

IPC分類: *C06L 79/08* (2006.01)
C06K 3/36 (2006.01)
C06G 73/10 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺積層體、可饒性裝置基板、及彼等之製造方法

【英文發明名稱】

POLYAMIC ACID, POLYIMIDE, POLYAMIC ACID SOLUTION, POLYIMIDE LAMINATE, FLEXIBLE DEVICE SUBSTRATE, AND METHOD FOR PRODUCING THEM

【中文】

本發明提供一種含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其包含作為脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺之聚合物的聚醯胺酸及奈米二氧化矽，且耐熱性及低熱膨脹性優異，進而透明性優異，進而顯示出低雙折射。另，使用該含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺而提供一種耐熱性及透明性之要求較高之製品或構件。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺積層體、可撓性裝置基板、及彼等之製造方法

【英文發明名稱】

POLYAMIC ACID, POLYIMIDE, POLYAMIC ACID SOLUTION, POLYIMIDE LAMINATE, FLEXIBLE DEVICE SUBSTRATE, AND METHOD FOR PRODUCING THEM

【技術領域】

本發明係關於一種聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺積層體、可撓性裝置基板、及彼等之製造方法。進而，係關於一種使用該聚醯亞胺之電子裝置材料、TFT(Thin-film Transistor、薄膜電晶體)基板、透明電極基板、可撓性顯示器基板、彩色濾光片、印刷物、光學材料、液晶顯示裝置、有機EL(Electroluminescence、電致發光)及電子紙等圖像顯示裝置、3-D顯示器、太陽電池、觸控面板、透明導電膜基板、以及目前使用玻璃之部分之代替材料。

【先前技術】

近年來，伴隨著液晶、有機EL及電子紙等顯示器、太陽電池、以及觸控面板等電子裝置之急速之進步，要求裝置之薄型化及輕量化，進而，要求可撓性化。因此，對成為玻璃基板之代替之可實現薄型化、輕量化及可撓性化之塑膠膜基板進行了研究。

關於該等裝置，於基板上形成有各種電子元件，例如，薄膜電晶體及透明電極等，但該等電子元件之形成需要高溫製程。因此，塑膠膜基板

必需儘可能適應高溫製程之充分之耐熱性。又，於將包含無機材料之該等電子元件(無機元件)形成於膜上之情形時，因無機材料與膜之線熱膨脹係數不同，而有形成無機元件之後膜翹曲，或者進而無機元件被破壞之虞。因此，期望具有耐熱性並且具有與無機材料同等之線熱膨脹係數之基板材料。

進而，於由顯示元件(液晶、有機EL等)發出之光通過塑膠膜基板而出射之情形時(例如，底部發光型之有機EL等)，基板材料必需透明性。尤其要求作為可見光區域之400 nm以下之波長區域下之透光率較高。又，於光通過相位差膜或偏光板之情形時(例如，液晶顯示器、觸控面板等)，基板材料除了透明性以外，亦必需較高之光學各向同性。

該等裝置製作製程分為批量型及卷對卷型。於使用卷對卷之製作製程之情形時，需要新設備，進而，必須克服起因於旋轉及接觸之若干個問題。另一方面，批量型為將塗覆樹脂溶液塗佈於玻璃基板上並進行乾燥而形成基板之後加以剝離之製程。因此，批量型可利用現行之TFT等玻璃基板用製程設備，故而於成本方面有優勢。因此種背景，而強烈地期望可應對既有之批量製程，且耐熱性、低熱膨脹性及透明性優異之基板材料之開發。

作為具有上述要求之基板材料，對作為耐熱性優異之基板材料而為人所知之聚醯亞胺系材料進行了研究。於欲獲得透明性較高、進而顯示出低熱膨脹性之聚醯亞胺之情形時，已知有效的是使用剛直之結構之單體或脂環式單體(專利文獻1)。又，已知使二氧化矽等奈米粒子與聚醯亞胺複合化對低熱膨脹化有效(專利文獻2、3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2013-166929號公報

[專利文獻2]WO2014/051050號公報

[專利文獻3]WO2013/179727號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明係鑒於上述實際情況而完成者，目的在於獲得一種耐熱性、低熱膨脹性及透明性優異、進而顯示出低雙折射、機械強度亦優異之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸、及由該含奈米二氧化矽之聚醯胺酸獲得之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺。進而，目的在於使用該含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺而提供一種耐熱性及透明性之要求較高之製品或構件。

[解決問題之技術手段]

發現使用包含使脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺發生反應而獲得之聚醯胺酸及奈米二氧化矽的含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及由該含奈米二氧化矽之聚醯胺酸獲得之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺對解決上述問題有效。

本案發明係具有以下之構成者。

一種含奈米二氧化矽之聚醯胺酸，其特徵在於包含作為脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺之聚合物的聚醯胺酸及奈米二氧化矽。

一種含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其特徵在於包含作為脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺之醯亞胺化物的聚醯亞胺及奈米二氧化矽。

[發明之效果]

上述本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺除了耐熱性、低熱膨脹性及透明性以外，亦具有低雙折射，故而作為必需耐熱性之公知之所有構件用之膜及塗膜較佳。又，本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸可溶於各種有機溶劑中，故而可容易地塗佈於各種基板。

【實施方式】

於專利文獻1中，對耐熱性及低熱膨脹性優異之使用脂環式四羧酸二酐之聚醯亞胺進行了例示，但並無關於雙折射之記載，又，對應用於上述用途而言，透明性不充分。於專利文獻2中，揭示有含有由含酚性羥基之二胺合成之聚醯亞胺及二氧化矽微粒子之樹脂組合物，例示了顯示出較高之透明性及低熱膨脹性之樹脂組合物，但並無關於雙折射之記載。於專利文獻3中，例示了於使用特殊結構之四羧酸二酐之聚醯亞胺中添加二氧化矽粒子而成之材料，但並無關於雙折射之記載。又，專利文獻3中所記載之材料之機械強度非常低，難以用作基板材料。

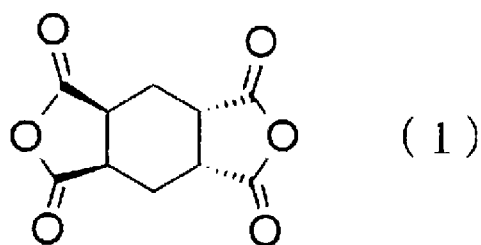
以下，對本發明詳細地進行說明。

本發明之一實施形態中之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸係使脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺發生反應而獲得之聚醯胺酸(即，脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺之聚合物)與奈米二氧化矽複合化而成。

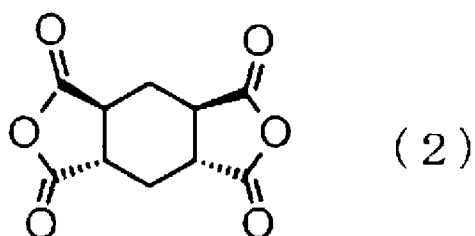
首先，對脂環式四羧酸二酐進行敘述。本說明書中之脂環式四羧酸二酐係表示具有環烷烴結構之四羧酸二酐，例如，可列舉：
(1S,2R,4S,5R)-環己烷四羧酸二酐(順式,順式,順式-1,2,4,5-環己烷四羧酸

二酐)、(1S,2S,4R,5R)-環己烷四羧酸二酐、(1R,2S,4S,5R)-環己烷四羧酸二酐、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、雙環[2.2.2]-7-辛烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、5-(二側氧四氫呋喃基-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-四氫萘-1,2-二羧酸酐、四氫呋喃-2,3,4,5-四羧酸二酐、雙環-3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐及1,4-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐等。就原料獲得之容易度、對該包含脂環式四羧酸二酐之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺賦予耐熱性及低雙折射之觀點而言，脂環式四羧酸二酐較佳為具有選自式(1)~(4)之群之結構，亦可使用2種以上。進而，就對該包含脂環式四羧酸二酐之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺賦予低熱膨脹性之觀點而言，脂環式四羧酸二酐較佳為具有式(1)或(2)所表示之結構。式(1)表示1R,2S,4S,5R-環己烷四羧酸二酐，式(2)表示(1S,2S,4R,5R)-環己烷四羧酸二酐，式(3)表示1,1'-雙環-3,3',4,4'-四羧酸二酐，式(4)表示1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐。

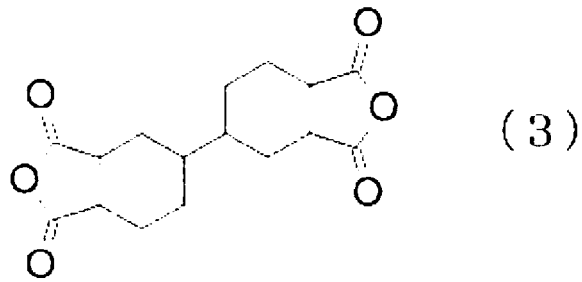
[化1]



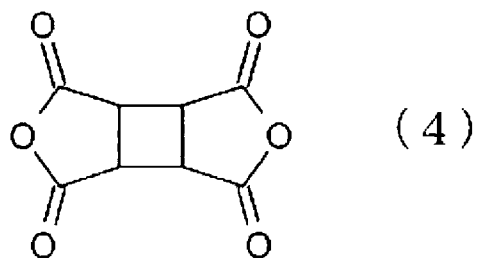
[化2]



[化3]

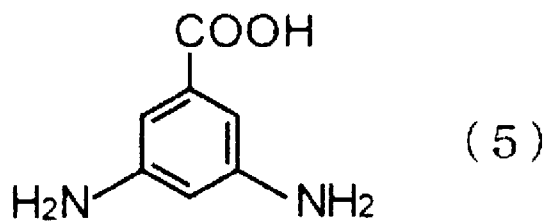


[化4]

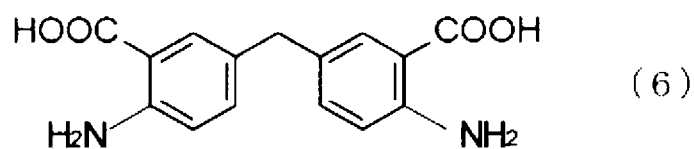


其次，對含有羧基之芳香族二胺進行敘述。本說明書中之含有羧基之芳香族二胺意指含有至少1個羧基之芳香族二胺。亦可單獨使用或使用2種以上之含有羧基之芳香族二胺。就原料獲得之容易度及耐熱性之觀點而言，含有羧基之芳香族二胺較佳為具有選自式(5)或(6)之結構，更佳為具有式(5)所表示之結構。式(5)表示3,5-二胺基苯甲酸，式(6)表示5,5'-亞甲基雙(2-胺基苯甲酸)。

[化5]



[化6]



就以上之方面而言，更佳為脂環式四羧酸二酐具有上述式(1)所表示之結構，且含有羧基之芳香族二胺具有上述式(5)所表示之結構。

作為本發明之一實施形態所使用之四羧酸二酐及二胺成分，可在不會對特性造成影響之範圍內包含除脂環式四羧酸二酐及含有羧基之芳香族二胺以外之成分。作為其他四羧酸二酐成分，只要不會對特性造成不良影響，則並無限定，例如，可列舉：均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐、9,9'-雙(3,4-二羧基苯基)葑二酐、9,9'-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]葑二酐、3,3',4,4'-聯苯醚四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、4,4'-磺醯基二鄰苯二甲酸二酐、對聯三苯-3,4,3',4'-四羧酸二酐、間聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐及3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐等，但並不限定於其等。就對含奈米二氧化矽之聚醯亞胺賦予較高之透明性之觀點而言，於總四羧酸二酐成分之中，脂環式四羧酸二酐之比率較佳為30 mol%以上，更佳為40 mol%以上，進而較佳為50 mol%以上。

作為其他之二胺成分，可列舉：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、對苯二胺、間苯二胺、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基砒、9,9'-(4-胺基苯基)葑、9,9'-(4-胺基-3-甲基

苯基)萸、1,4'-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2'-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、1,4-環己烷二胺、4,4'-亞甲基雙(環己胺)、3,3-二胺基-4,4-二羥基二苯基砒及2,2-雙(3-胺基4-羥基苯基)六氟丙烷等，但並不限定於其等。就具有聚醯胺酸或聚醯亞胺與奈米二氧化矽之適當之相互作用之觀點而言，於總二胺成分之中，含有羧基之芳香族二胺較佳為5 mol%以上，更佳為10 mol%以上。

本發明之一實施形態之聚醯胺酸可藉由公知之一般之方法合成，可藉由於有機溶劑中，使二胺與四羧酸二酐發生反應而獲得。具體而言，於氫氣或氮氣等惰性氣體中，使二胺溶解於有機溶劑中或分散為漿料狀，而製成二胺溶液。另一方面，四羧酸二酐只要溶解於有機溶劑中、或分散為漿料狀之後、或者以固體之狀態添加至上述二胺溶液中即可。

於使用二胺及四羧酸二酐合成聚醯胺酸之情形時，可藉由將單獨或2種以上之二胺成分總量之莫耳數、及單獨或2種以上之四羧酸二酐成分總量之莫耳數實質上調整為等莫耳，而任意地獲得聚醯胺酸共聚物。又，亦可藉由將2種以上之聚醯胺酸摻合，而獲得含有2種以上之四羧酸二酐及二胺之聚醯胺酸。上述二胺與四羧酸二酐之聚合反應，即，聚醯胺酸之合成反應之溫度條件並無特別限定，就防止所合成之聚醯胺酸之分子量降低之觀點而言，較佳為80℃以下，為了使二胺與四羧酸二酐之聚合反應適度地進行，更佳為0℃以上且50℃以下。又，反應時間只要在10分鐘~30小時之範圍內任意地設定即可。

用於聚醯胺酸之合成之有機溶劑較佳為將所使用之四羧酸二酐及二胺溶解者，進而較佳為將所合成之聚醯胺酸溶解者。例如，可列舉：四甲基脲及N,N-二甲基乙基脲之類之脲系溶劑；二甲基亞砒、二苯基砒及四

甲基磺之類之亞磺或磺系溶劑；N,N-二甲基乙醯胺(DMAC)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N'-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)及六甲基磷醯三胺等醯胺系溶劑； γ -丁內酯等酯系溶劑；氯仿及二氯甲烷等鹵代烷基系溶劑；苯及甲苯等芳香族烴系溶劑；苯酚及甲酚等酚系溶劑；環戊酮等酮系溶劑；及四氫呋喃、1,3-二氧戊環、1,4-二噁烷、二甲醚、二乙醚及對甲酚甲醚等醚系溶劑。通常單獨使用該等溶劑，但亦可視需要適當組合2種以上而使用。為了提高聚醯胺酸之溶解性及反應性，有機溶劑較佳為選自醯胺系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑及醚系溶劑，尤其較佳為DMF、DMAC或NMP等醯胺系溶劑。

其次，對奈米二氧化矽進行敘述。本發明之一實施形態中之奈米二氧化矽表示平均粒徑為1 μm 以下之奈米尺寸之二氧化矽微粒子，其形態及形狀並無特別限制。就對含奈米二氧化矽之聚醯亞胺賦予較高之透明性之觀點而言，奈米二氧化矽之平均粒徑較佳為500 nm以下，更佳為100 nm以下，進而較佳為50 nm以下。

關於將聚醯胺酸與奈米二氧化矽複合化而製備含奈米二氧化矽之聚醯胺酸之方法，可使用公知之方法，並無特別限定。作為一例，對使用將奈米二氧化矽分散於有機溶劑中而成之有機二氧化矽溶膠之方法進行敘述。作為聚醯胺酸與有機二氧化矽溶膠之複合化之方法，可在合成聚醯胺酸之後，將所合成之聚醯胺酸與有機二氧化矽溶膠混合，但於有機二氧化矽溶膠中合成聚醯胺酸之方法可使奈米二氧化矽更高程度地分散於聚醯胺酸中，故而較佳。

又，有機二氧化矽溶膠為了提高與聚醯胺酸之相互作用，亦可進行表面處理。作為表面處理劑，可使用矽烷偶合劑等公知者。作為矽烷偶合

劑，具有胺基或縮水甘油基等作為官能基之烷氧基矽烷化合物等眾所周知，可適當進行選擇。就具有相互作用之觀點而言，較佳為含胺基之烷氧基矽烷，例如，可列舉：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、2-胺基苯基三甲氧基矽烷及3-胺基苯基三甲氧基矽烷等，但就原料之穩定性之觀點而言，較佳為使用3-胺基丙基三乙氧基矽烷。作為表面處理之方法，可藉由於分散液(有機二氧化矽溶膠)中添加矽烷偶合劑並於20~80°C下攪拌1~10小時左右而發生反應。此時，亦可添加促進反應之觸媒等。

含奈米二氧化矽之聚醯胺酸之奈米二氧化矽之含量相對於聚醯胺酸100重量份較佳為5重量份以上且50重量份以下，更佳為10重量份以上且45重量份以下。藉由為5重量份以上，可充分地降低含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之熱膨脹性及雙折射，若為50重量份以下，則不會對含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之機械特性及透明性造成不良影響。

本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液包含上述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及有機溶劑。作為有機溶劑，例如，可列舉上述可用於聚醯胺酸溶液之合成之溶劑。

又，本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺包含作為脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺之醯亞胺化物的聚醯亞胺及奈米二氧化矽。含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之奈米二氧化矽之含量相對於聚醯亞胺100重量份較佳為5重量份以上且50重量份以下，更佳為10重量份以上且45重量份以下。藉由為5重量份以上，可充分地降低含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之熱膨脹性及雙折射，若為50重量份以下，則不會對含奈米二

氧化矽之聚醯亞胺之機械特性及透明性造成不良影響。

含奈米二氧化矽之聚醯亞胺只要利用公知之方法合成即可，其方法並無特別限制。就原料獲得之容易度之觀點及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺合成之簡便性之觀點而言，較佳為藉由將上述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸進行醯亞胺化而獲得之方法。以下，對將上述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸進行醯亞胺化之方法進行說明。

自含奈米二氧化矽之聚醯胺酸向含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之醯亞胺化可與不含有奈米二氧化矽之情形同樣地進行。即，可藉由將聚醯胺酸脫水閉環，而將其醯亞胺化為聚醯亞胺。該脫水閉環可藉由使用共沸溶劑之共沸法、加熱方法或化學方法而進行。又，自聚醯胺酸向聚醯亞胺之醯亞胺化之比率可取1~100%之任意之比率。即，亦可合成一部分被醯亞胺化之聚醯胺酸。於本說明書中，將包含聚醯胺酸及有機溶劑之溶液作為聚醯胺酸溶液。於利用上述方法獲得聚醯胺酸之情形時，有時亦將所合成之反應溶液本身表示為聚醯胺酸溶液。

聚醯胺酸之脫水閉環只要對聚醯胺酸進行加熱而進行即可。對聚醯胺酸進行加熱之方法並無特別限制，例如，只要將聚醯胺酸溶液流延或塗佈於玻璃板、矽晶圓、銅板或鋁板等金屬板或者PET(Polyethylene terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)等基材之後，於80℃~500℃之範圍內進行熱處理即可。上述基材表示支持體，以下，本說明書中之基材係以同義而使用。

作為將聚醯胺酸溶液向基材流延之方法，可使用公知之方法。例如，可列舉：凹版塗佈法、旋轉塗佈法、絲網印刷法、浸漬塗佈法、棒式塗佈法、刮塗法、輥塗法及模嘴塗佈法等公知之流延方法。

藉由對聚醯胺酸溶液進行加熱將其醯亞胺化(加熱醯亞胺化)而獲得聚醯亞胺時之加熱溫度及加熱時間可適當決定，只要不會對所獲得之聚醯亞胺之特性造成影響，則並無特別限制。

本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺可良好地用作TFT基板及觸控面板基板等之基板材料。於用於上述用途時，使用如下製造方法之實例較多：製造基材與含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之積層體，並於其上形成電子元件，最後，將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺剝離。本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體具備基材、及上述含奈米二氧化矽之聚醯亞胺。以下，對含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體之製造方法及經由含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體製造含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之方法具體地進行敘述。該等為含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之製造方法之一例，並不限定於以下者。

較佳為首先將含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液流延於基板，並對上述基材、及含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液以40~200℃之溫度進行3~120分鐘之加熱。又，例如，亦可如以50℃加熱30分鐘，繼而以100℃加熱30分鐘般，以2個階段之溫度進行乾燥。其次，為了促進醯亞胺化，對上述基材、及含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液以溫度200~400℃進行3分鐘~300分鐘之加熱，藉此可獲得含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體。此時，較佳為自低溫慢慢地升為高溫，直至升溫至最高溫度。升溫速度較佳為2℃/min~10℃/min，更佳為4℃/min~10℃/min。又，最高溫度較佳為250~400℃之溫度範圍內。若最高溫度為250℃以上，則醯亞胺化充分地進行，若最高溫度為400℃以下，則可抑制含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之熱劣化及著色。又，可以任意之溫度將上述基材、及含奈米二氧化矽之聚

醯胺酸溶液保持任意之時間直至到達最高溫度。加熱可於空氣下、減壓下、或氮氣等惰性氣體中進行，為了對含奈米二氧化矽之聚醯亞胺賦予更高之透明性，較佳為於減壓下、或氮氣等惰性氣體中進行。又，作為加熱裝置，可使用熱風烘箱、紅外烘箱、真空烘箱、無氧化烘箱、加熱板等公知之裝置。又，為了縮短加熱時間、及表現所獲得之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體之特性，亦可將醯亞胺化劑或脫水觸媒添加至含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液中，並利用如上所述之方法對該溶液進行加熱而將其醯亞胺化。再者，亦可利用同樣之方法，由一部分經醯亞胺化之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸獲得含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體。

作為上述醯亞胺化劑，並無特別限定，可使用三級胺。作為三級胺，較佳為雜環式之三級胺。作為雜環式之三級胺之較佳之具體例，可列舉：吡啶、甲基吡啶、喹啉及異喹啉等。作為上述脫水觸媒，具體而言，可列舉：乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐及三氟乙酸酐等。

關於自所獲得之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺剝離之方法，可使用公知之方法。例如，可用手剝離，亦可使用驅動輥及機器手等機械裝置進行剝離。進而，亦可使用於基板與含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之間設置剝離層之方法、或藉由於具有多個槽之基板上形成氧化矽膜並浸潤蝕刻液而將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺剝離之方法。又，亦可使用藉由雷射光之照射而使含奈米二氧化矽之聚醯亞胺分離之方法。

本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸之重量平均分子量亦根據其用途而不同，較佳為10,000以上且500,000以下之範圍內，進而較佳為20,000～300,000之範圍內，進而較佳為30,000～200,000之範

圍。若重量平均分子量為10,000以上，則可將含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺製成塗膜或膜。另一方面，若重量平均分子量為500,000以下，則會對溶劑顯示出充分之溶解性，故而可由下述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺而獲得表面平滑且膜厚均勻之塗膜或膜。此處所使用之重量平均分子量係指利用凝膠滲透層析法(GPC, Gel Permeation Chromatography)而測得之以聚乙二醇換算之值。

含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之透明性例如係以根據JIS K7105-1981之全光線透過率或霧度而表示。含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之全光線透過率較佳為80%以上，更佳為85%以上。又，含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之霧度較佳為2.0%以下，更佳為1.0%以下。於本發明之用途中，於整個波長區域中要求較高之透光率，但一般而言，聚醯亞胺有易於吸收短波長側之光之傾向，多數情況下聚醯亞胺本身會著色為黃色。為了用於本發明之用途，膜厚為10 μm 時，波長400 nm下之透光率較佳為60%以上，更佳為65%以上，進而較佳為70%以上。

又，自含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺剝離時，多數情況下使用藉由雷射照射而將基材與含奈米二氧化矽之聚醯亞胺剝離之方法。就該剝離之加工性之觀點而言，需要使含奈米二氧化矽之聚醯亞胺吸收雷射之波長之光，截止波長較佳為310 nm以上，更佳為320 nm以上，進而較佳為330 nm以上。

若考慮上述透光率，則膜厚為10 μm 時之截止波長較佳為310 nm以上且390 nm以下，更佳為320 nm以上且385 nm以下，進而較佳為330 nm以上且380 nm。

含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之波長400 nm下之透光率意指對於膜厚為10 μm 之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，使用日本分光公司製造之紫外可見近紅外分光光度計(V-650)，測定200~800 nm下之透光率時400 nm之波長下之透光率。又，將透光率成為0.1%以下之波長設為含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之截止波長。

作為本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之膜特性，具有低線熱膨脹特性及加熱前後之尺寸穩定性。例如，於藉由熱機械分析(TMA)而測定線熱膨脹係數之該等值之情形時，測定含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之膜厚之後，將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺切斷為10 mm \times 3 mm之尺寸而作為試樣，對該試樣施加負載29.4 mN，並以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 使其自10 $^{\circ}\text{C}$ 暫時升溫至300 $^{\circ}\text{C}$ 之後，以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 使其降溫時，可由降溫時之100~250 $^{\circ}\text{C}$ 下之每單位溫度之試樣之變形之變化量而求出線熱膨脹係數。就具有與玻璃同等之線熱膨脹係數之觀點而言，含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之線熱膨脹係數較佳為50 ppm/K以下，更佳為-20 ppm/K以上且50 ppm/K以下，進而較佳為-10 ppm/K以上且45 ppm/K以下，尤佳為-5 ppm/K以上且40 ppm/K以下。再者，於本說明書中，線熱膨脹係數係表示藉由上述測定方法而求出之自100 $^{\circ}\text{C}$ 至250 $^{\circ}\text{C}$ 之範圍內之線熱膨脹係數。

作為本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之膜特性，雙折射較小者較佳。含奈米二氧化矽之聚醯亞胺所包含之聚醯亞胺易於配向於面內，故而於面內方向與厚度方向上之折射率之差(雙折射)較大，尤其於顯示出低熱膨脹性之聚醯亞胺之情形時，多數情況下雙折射變大。為了用於本發明之用途，將面內之折射率中之最大者定義為 n_x ，將最小者定義為 n_y ，將厚度方向之折射率定義為 n_z 時，較佳為滿足

$nx - ny < 0.0010$ ，且 $(nx + ny)/2 - nz < 0.0150$ ，

由於光學各向同性較高者較佳，故而更佳為滿足

$nx - ny < 0.0002$ ，且 $(nx + ny)/2 - nz < 0.0100$ 。

此處， $(nx + ny)/2 - nz$ 表示面內方向與厚度方向之折射率之差即雙折射，該值越低，光學各向同性越優異而越佳。

本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺可直接供至用以製作製品或構件之塗覆及成形製程，但能夠以用以對成形為膜狀之成形物進而進行塗覆等處理之積層物之形式使用。為了供至塗覆或成形製程，亦可視需要使含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺溶解或分散於溶劑中，進而調配光硬化性成分或熱硬化性成分、除本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺以外之非聚合性黏合劑樹脂、或其他成分，而製備包含含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之組合物。

為了對本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺賦予加工特性及各種功能性，除了奈米二氧化矽以外，亦可調配各種有機或無機之低分子或高分子化合物。例如，可使用染料、界面活性劑、調平劑、塑化劑、微粒子及增感劑等。上述微粒子包括聚苯乙烯、聚四氟乙烯等之有機微粒子，及碳及層狀矽酸鹽等之無機微粒子等，彼等可為多孔質結構或中空結構。又，作為上述微粒子之功能，可列舉顏料、或填料。其形態亦可為纖維等。

藉由使用本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體，可獲得具有優異之特性之可撓性裝置基板。即，藉由於本發明之一實

施形態之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體所包含之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺上形成電子元件，其後，將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺自基板剝離，可獲得可撓性裝置基板。本發明之一實施形態之可撓性裝置基板具備上述含奈米二氧化矽之聚醯亞胺、及電子元件。具體而言，可撓性裝置基板係指可撓性顯示器基板；TFT基板及ITO(Indium Tin Oxides，氧化銦錫)等透明導電膜基板；及太陽電池基板等。進而，本發明之一實施形態之可撓性裝置基板(例如，可撓性顯示器基板)可用於有機EL顯示器、液晶顯示器、電子紙及觸控面板等電子裝置。

本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺顯示出如下特性：耐熱性、低熱膨脹性及透明性優異，進而表現出低雙折射，機械強度亦優異。較佳為用於該等特性被視為有效之領域、製品，例如，印刷物、彩色濾光片、可撓性顯示器、光學膜、液晶顯示裝置、有機EL及電子紙等圖像顯示裝置、3-D顯示器、觸控面板、透明導電膜基板或太陽電池，進而，進而較佳為製成目前使用玻璃之部分之基板材料。即，本發明之一實施形態之包含使脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺發生反應而獲得之聚醯胺酸及奈米二氧化矽的含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及含奈米二氧化矽之聚醯亞胺尤其可較佳地用於基板、圖像顯示裝置、光學材料及電子裝置材料。該基板係指TFT基板、ITO基板及可撓性顯示器基板等。該圖像顯示裝置係指有機EL、電子紙及觸控面板等。該光學材料係指彩色濾光片等。

本發明並不限定於上述之各實施形態，可在請求項所示之範圍內進行各種變更，關於將不同之實施形態所分別揭示之技術手段適當組合而獲得之實施形態，亦包含於本發明之技術範圍內。進而，可藉由將各實施形

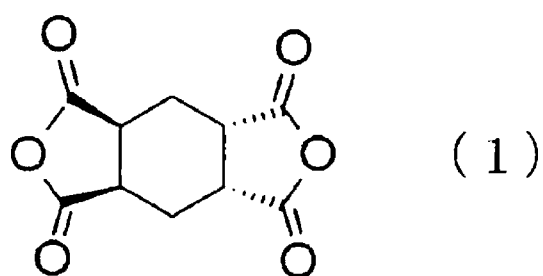
態所分別揭示之技術手段組合而形成新的技術特徵。

再者，本發明亦可設為如下所述之構成。

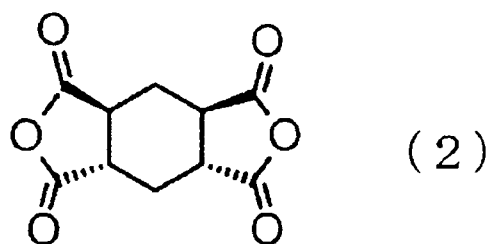
1). 一種含奈米二氧化矽之聚醯胺酸，其特徵在於包含作為脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺之聚合物的聚醯胺酸及奈米二氧化矽。

2). 如1)記載之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸，其特徵在於：上述脂環式四羧酸二酐具有選自式(1)~(4)之群之結構。

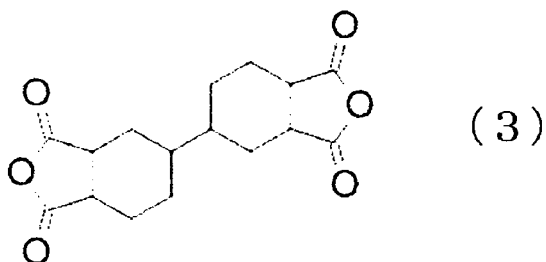
[化7]



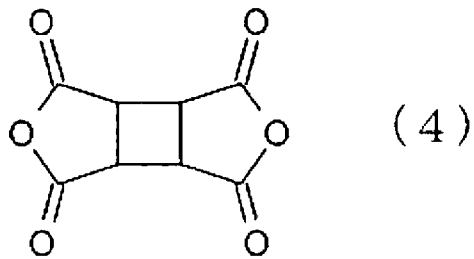
[化8]



[化9]

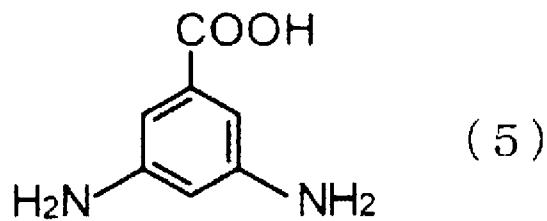


[化10]

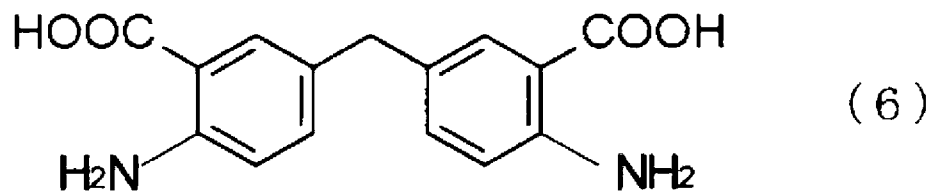


3).如1)或2)記載之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸，其特徵在於：上述含有羧基之芳香族二胺中之至少一者為具有式(5)或(6)所表示之結構之二胺。

[化11]

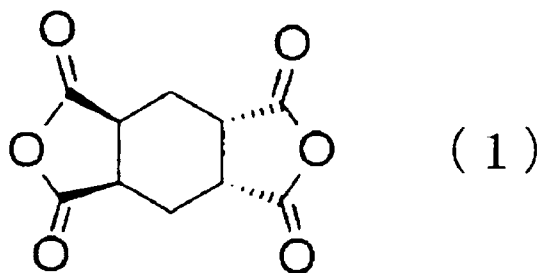


[化12]

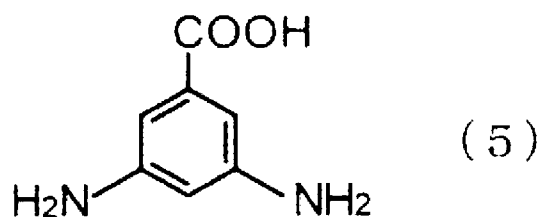


4).如1)至3)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸，其特徵在於：上述脂環式四羧酸二酐具有下述式(1)所表示之結構，且上述含有羧基之芳香族二胺具有下述式(5)所表示之結構。

[化13]



[化14]



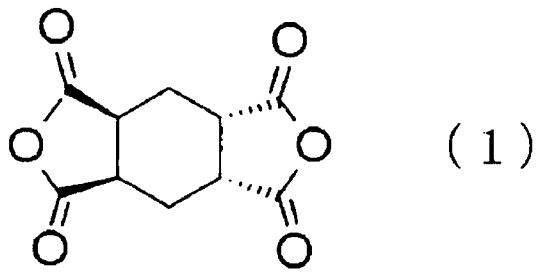
5).如1)至4)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸，其特徵在於：上述奈米二氧化矽之含量相對於上述聚醯胺酸100重量份為5重量份以上且50重量份以下。

6).一種含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液，其特徵在於包含如1)至5)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及有機溶劑。

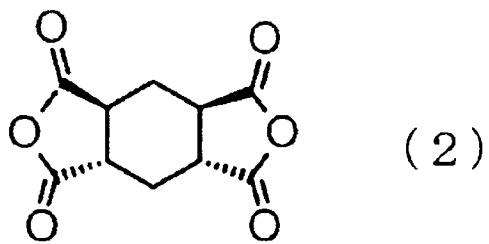
7).一種含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其特徵在於包含作為脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺之醯亞胺化物的聚醯亞胺及奈米二氧化矽。

8).如7)記載之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其特徵在於：上述脂環式四羧酸二酐具有選自式(1)~(4)之群之結構。

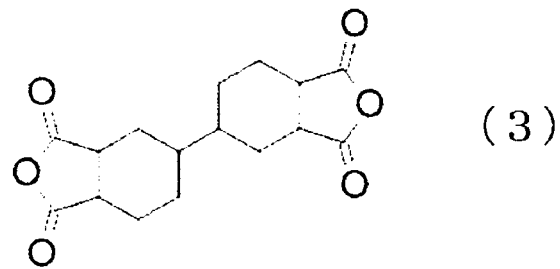
[化15]



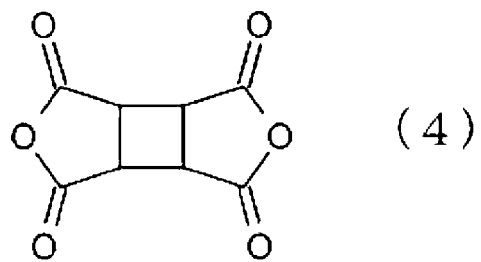
[化16]



[化17]



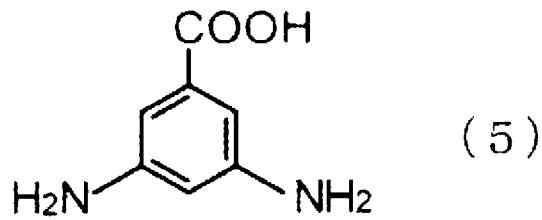
[化18]



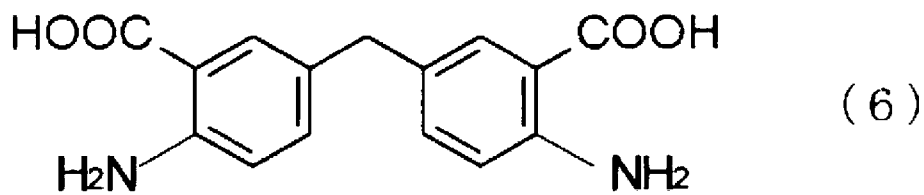
9).如7)或8)記載之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其特徵在於：上述

含有羧基之芳香族二胺中之至少一者具有式(5)或(6)所表示之結構。

[化19]

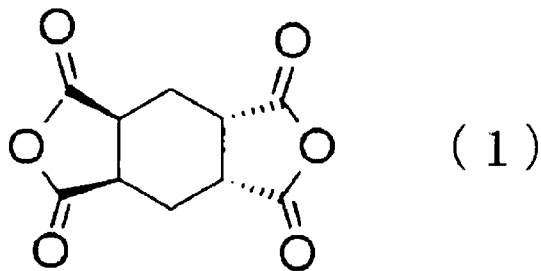


[化20]

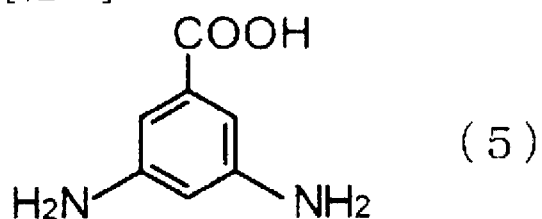


10).如7)至9)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其特徵在於：上述脂環式四羧酸二酐具有下述式(1)所表示之結構，且上述含有羧基之芳香族二胺具有下述式(5)所表示之結構。

[化21]



[化22]



11).如7)至10)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其特徵在於：上述奈米二氧化矽之含量相對於上述聚醯亞胺100重量份為5重量份以上且50重量份以下。

12).如7)至11)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其特徵在於：膜厚為10 μm 時之波長400 nm之透光率為60%以上。

13).如7)至12)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其特徵在於：膜厚為10 μm 時之截止波長為310 nm以上且390 nm以下。

14).如7)至13)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其特徵在於：膜厚為10 μm 時之100~250 $^{\circ}\text{C}$ 下之線熱膨脹係數為50 ppm/K以下。

15).如7)至14)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其特徵在於：將面內之折射率中之最大者設為 n_x ，將最小者設為 n_y ，將厚度方向之折射率設為 n_z 時，滿足 $n_x - n_y < 0.0010$ ，且 $(n_x + n_y)/2 - n_z < 0.0150$ 之關係。

16).一種含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體，其特徵在於具備基材、及如7)至15)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺。

17).一種含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體之製造方法，其特徵在於包括：

將如1)至5)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸流延於基板上之步驟、及

將上述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸加熱醯亞胺化之步驟。

18).一種含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之製造方法，其特徵在於包括：

將如6)記載之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液流延於基板上之步

驟、

將上述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液加熱醯亞胺化之步驟、及

將加熱醯亞胺化後之步驟中所獲得之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺自上述基板剝離之步驟。

19).一種可撓性裝置基板之製造方法，其特徵在於包括在由如1)至5)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸獲得之聚醯亞胺上形成電子元件的步驟。

20).一種可撓性裝置基板之製造方法，其特徵在於包括：

將如1)至5)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸流延於基板上之步驟、

將上述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸加熱醯亞胺化之步驟、及

於經加熱醯亞胺化之聚醯亞胺上形成電子元件之步驟。

21).一種可撓性裝置基板之製造方法，其特徵在於包括：

將如1)至5)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸流延於基板上之步驟、

將上述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸加熱醯亞胺化之步驟、及

於經加熱醯亞胺化之聚醯亞胺上形成電子元件，並自基板剝離之步驟。

22).一種可撓性裝置基板，其特徵在於具備如7)至15)中任一項記載之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺、及電子元件。

[實施例]

(評價方法)

本說明書中所記載之物性之評價之值等係藉由以下之評價法而獲得

者。

(1) 聚醯胺酸之重量平均分子量

於表1之條件下求出重量平均分子量(Mw)。將評價結果示於表2中。

[表1]

項目	分子量測定裝置條件
裝置	CO-8020、SD-8022、DP-8020、AS-8020、RI-8020 (均為東曹公司製造)
管柱	Shodex：GPC KD-806M×2根
管柱尺寸	各8 mmΦ×30 cm，總計60 cm 保護管柱(GPC KD-G) 4.6 mmΦ×1 cm
管柱溫度	40℃
溶離液	30 mM-LiBr + 30 mM-磷酸/DMF
流速	0.6 mL/min
注入壓	約1.3~1.7 MPa
注入量	30 μL(固形物成分濃度0.4重量%)
標準試樣	聚環氧乙烷 (用於校準曲線之製作)
檢測器	RI
校準曲線維數	一維

(2) 聚醯亞胺膜之透光率

使用日本分光公司製造之紫外可見近紅外分光光度計(V-650)，測定聚醯亞胺膜之200~800 nm下之透光率，並將400 nm之波長下之透光率用作為聚醯亞胺之透光率之指標。又，亦求出透光率成為0.1%以下之波長(截止波長)。

(3) 聚醯亞胺膜之線熱膨脹係數(CTE)

關於聚醯亞胺膜之線熱膨脹係數之測定，使用Hitachi High-Tech Science公司製造之TMA/SS7100(試樣尺寸：寬度3 mm、長度10 mm，測定膜厚，並算出試樣之截面面積)，將負載設為29.4 mN，以10℃/min使其自10℃暫時升溫至300℃之後，以40℃/min使其降溫時，由降溫時之

100～250℃下之每單位溫度之試樣之變形之變化量而求出線熱膨脹係數。

(4)聚醯亞胺膜之全光線透過率

藉由日本電色工業製造之積分球式霧度計300A，根據JIS K7105-1981所記載之方法進行測定。

(5)聚醯亞胺膜之霧度

藉由日本電色工業製造之積分球式霧度計300A，根據JIS K7105-1981所記載之方法進行測定。

(6)相位差測定

藉由Syntek公司製造之相位差計：OPTIPRO，對測定波長590nm下之正面相位差及厚度相位差之值進行測定。使用該值，算出 $n_x - n_y$ 及 $(n_x + n_y)/2 - n_z$ 。此處，關於 n_x 、 n_y 、 n_z ，將面內之折射率中之最大者定義為 n_x ，將最小者定義為 n_y ，將厚度方向之折射率定義為 n_z 。

(實施例1)

<含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加32.0 g之有機二氧化矽溶膠：NMP-ST-R2(日產化學工業公司製造，分散介質：NMP，奈米二氧化矽含量：30重量份，平均粒徑：10～15 nm)及64.0 g之NMP，並進行攪拌。其後，添加3-胺基丙基三乙氧基矽烷(以下，有時稱為 γ -APS)之1%NMP溶液9.6 g，於25℃下攪拌1小時而實施奈米二氧化矽之表面處理。於該溶液中添加3,5-二胺基苯甲酸(以下，有時亦稱為3,5-DABA)9.7 g並進行攪拌而使其溶解之後，進而添加1R,2S,4S,5R-環己烷四羧酸二酐(以下，有時稱為

PMDA-HS)14.3 g並攪拌12小時而獲得含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為100 mol%，3,5-DABA為100 mol%，奈米二氧化矽之含量相對於聚醯胺酸100重量份為40重量份。再者，該反應溶液中之二胺成分及四羧酸二酐成分之添加濃度相對於總反應溶液為18.5重量%。

<含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 自20 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至350 $^{\circ}\text{C}$ ，並以350 $^{\circ}\text{C}$ 加熱1小時，而獲得聚醯亞胺之厚度為10 μm 之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜剝離，並實施含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

[表2]

	酸二酐 (mol%)		二胺 (mol%)				奈米二氧化矽 矽含量 質量份	表面處 理劑	分子量 (Mw)	膜厚 (μm)	透過率				相位差測定		CTE (ppm/K)
	PMDA-HS	HBPDA	3,5-DABA	DABA	ODA	HAB					於400 nm (%)	截止 (nm)	霧度 (%)	全光線透過率 (%)	$n_x - n_y$	$(n_x + n_y) / 2 - n_z$	
實施例1	100		100				40	γ -APS	55000	10	80	298	0.2	90	0.0000	0.0005	29
實施例2	100		50	50			40	γ -APS	30000	10	82	313	0.3	90	0.0000	0.0030	32
實施例3	100		20	80			40	γ -APS	30000	10	80	331	0.2	90	0.0000	0.0070	35
實施例4	100		20	80			30	γ -APS	30000	10	80	331	0.2	90	0.0000	0.0080	39
實施例5	65	35	20	80			40	γ -APS	35000	10	80	331	0.2	90	0.0000	0.0080	39
實施例6	65	35	30	70			30	γ -APS	35000	10	80	331	0.2	90	0.0000	0.0080	39
比較例1	100		100				0	γ -APS	59000	10	78	298	0.2	90	0.0001	0.0010	48
比較例2	100		20	80			0	γ -APS	60000	10	76	332	0.2	90	0.0001	0.0120	47
比較例3	100			100			0	γ -APS	45000	10	70	335	0.3	88	0.0000	0.0180	44
比較例4	100			100			40	γ -APS	40000	10	75	335	0.2	89	0.0000	0.0150	34
比較例5	100				100		40	γ -APS	60000	10	83	290	0.2	90	0.0000	0.0030	45
比較例6	100					100	30	γ -APS	50000	10	46	340	0.6	88	0.0000	0.0130	37

(實施例2)

<含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加32.0 g之有機二氧化矽溶膠：NMP-ST-R2及64.0 g之NMP，並進行攪拌。其後，添加 γ -APS之1%NMP溶液9.6 g，於25°C下攪拌1小時而實施奈米二氧化矽之表面處理。於該溶液中添加4.4 g之3,5-DABA並進行攪拌而使其溶解之後，添加4,4'-二胺基苯甲醯苯胺(以下，有時稱為DABA)6.6 g並攪拌1小時。其後，添加13.0 g之PMDA-HS並攪拌12小時，而獲得含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為100 mol%，3,5-DABA為50 mol%，DABA為50 mol%，奈米二氧化矽之含量相對於聚醯胺酸100重量份為40重量份。再者，該反應溶液中之二胺化合物及四羧酸二酐之添加濃度相對於總反應溶液為18.5重量%。

<含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80°C乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5°C/min自20°C升溫至350°C，並以350°C加熱1小時，而獲得聚醯亞胺之厚度為10 μm 之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜剝離，並實施含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

(實施例3)

<含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加32.0 g之有機二氧化矽溶膠：NMP-ST-R2及64.0 g之NMP，並進行攪拌。其後，添加 γ -APS之1%NMP溶液9.6 g，於25°C下攪拌1小時而實施奈米二氧化矽之表面處理。於該溶液中添加1.7 g之3,5-DABA並使其溶解之後，添加10.0 g之DABA並攪拌1小時。其後，添加12.3 g之PMDA-HS並攪拌12小時，而獲得含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為100 mol%，3,5-DABA為20 mol%，DABA為80 mol%，奈米二氧化矽之含量相對於聚醯胺酸100重量份為40重量份。再者，該反應溶液中之二胺化合物及四羧酸二酐之添加濃度相對於總反應溶液為18.5重量%。

<含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80°C乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5°C/min自20°C升溫至350°C，並以350°C加熱1小時而獲得聚醯亞胺之厚度為10 μm 之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜剝離，並實施含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

(實施例4)

<含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加24.0 g之有機二氧化矽溶膠：NMP-ST-R2及

72.0 g之NMP，並進行攪拌。其後，添加 γ -APS之1%NMP溶液7.2 g，於25°C下攪拌1小時而實施奈米二氧化矽之表面處理。於該溶液中添加1.7 g之3,5-DABA並進行攪拌而使其溶解之後，添加10.0 g之DABA並攪拌1小時。其後，添加12.3 g之PMDA-HS並攪拌12小時而獲得含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為100 mol%，3,5-DABA為20 mol%，DABA為80 mol%，奈米二氧化矽之含量相對於聚醯胺酸100重量份為30重量份。再者，該反應溶液中之二胺化合物及四羧酸二酐之添加濃度相對於總反應溶液為19.0重量%。

<含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80°C乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5°C/min自20°C升溫至350°C，並以350°C加熱1小時而獲得聚醯亞胺之厚度為10 μm 之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜剝離，並實施含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

(實施例5)

<含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加32.0 g之有機二氧化矽溶膠：NMP-ST-R2及64.0 g之NMP，並進行攪拌。其後，添加 γ -APS之1%NMP溶液9.6 g，於25°C下攪拌1小時而實施奈米二氧化矽之表面處理。於該溶液中添加1.6 g

之3,5-DABA並進行攪拌而使其溶解之後，添加9.4 g之DABA並攪拌1小時。其後，添加1,1'-雙環己烷-3,3',4,4'-四羧酸二酐(以下，有時稱為HBPDA)5.5 g並攪拌10分鐘之後，添加7.5 g之PMDA-HS並攪拌12小時而獲得含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為65 mol%，HBPDA為35 mol%，3,5-DABA為20 mol%，DABA為80 mol%，奈米二氧化矽之含量相對於聚醯胺酸100重量份為40重量份。再者，該反應溶液中之二胺化合物及四羧酸二酐之添加濃度相對於總反應溶液為18.5重量%。

<含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 自20 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至350 $^{\circ}\text{C}$ ，並以350 $^{\circ}\text{C}$ 加熱1小時而獲得聚醯亞胺之厚度為10 μm 之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜剝離，並實施含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

(實施例6)

<含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加24.0 g之有機二氧化矽溶膠：NMP-ST-R2及72.0 g之NMP，並進行攪拌。其後，添加 γ -APS之1%NMP溶液7.2 g，於25 $^{\circ}\text{C}$ 下攪拌1小時而實施奈米二氧化矽之表面處理。於該溶液中添加2.4 g之3,5-DABA並進行攪拌而使其溶解之後，添加8.3 g之DABA並攪拌1小

時。其後，添加5.6 g之HBPDA並攪拌10分鐘之後，添加7.6 g之PMDA-HS並攪拌12小時而獲得含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為65 mol%，HBPDA為35 mol%，3,5-DABA為30 mol%，DABA為70 mol%，奈米二氧化矽之含量相對於聚醯胺酸100重量份為30重量份。再者，該反應溶液中之二胺化合物及四羧酸二酐之添加濃度相對於總反應溶液為19.0重量%。

<含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 自20 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至350 $^{\circ}\text{C}$ ，並以350 $^{\circ}\text{C}$ 加熱1小時而獲得聚醯亞胺之厚度為10 μm 之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜剝離，並實施含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

(比較例1)

<聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加106.7 g之NMP，添加9.7 g之3,5-DABA並進行攪拌而加以溶解之後，進而添加14.3 g之PMDA-HS並攪拌12小時而獲得聚醯胺酸溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為100 mol%，3,5-DABA為100 mol%，該反應溶液中之二胺成分及四羧酸二酐成分之添加濃度相對於總反應溶液為

18.5重量%。

<聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 自20 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至350 $^{\circ}\text{C}$ ，並以350 $^{\circ}\text{C}$ 加熱1小時，而獲得聚醯亞胺之厚度為10 μm 之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將聚醯亞胺膜剝離，並實施聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

(比較例2)

<聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加106.7 g之NMP，添加1.7 g之3,5-DABA並進行攪拌而加以溶解之後，添加10.0 g之DABA並攪拌1小時。其後，添加12.3 g之PMDA-HS並攪拌12小時而獲得聚醯胺酸溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為100 mol%，3,5-DABA為20 mol%，DABA為80 mol%，該反應溶液中之二胺化合物及四羧酸二酐之添加濃度相對於總反應溶液為18.5重量%。

<聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 自20 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至350 $^{\circ}\text{C}$ ，並以350 $^{\circ}\text{C}$ 加熱1小時而獲得

聚醯亞胺之厚度為10 μm 之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將聚醯亞胺膜剝離，並實施聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

(比較例3)

<聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加106.7 g之NMP，添加12.1 g之DABA並攪拌1小時之後，進而添加12.0 g之PMDA-HS並攪拌12小時而獲得聚醯胺酸溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為100 mol%，DABA為100 mol%，該反應溶液中之二胺成分及四羧酸二酐成分之添加濃度相對於總反應溶液為18.5重量%。

<聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 自20 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至350 $^{\circ}\text{C}$ ，並以350 $^{\circ}\text{C}$ 加熱1小時而獲得聚醯亞胺之厚度為10 μm 之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將聚醯亞胺膜剝離，並實施聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

(比較例4)

<含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加32.0 g之有機二氧化矽溶膠：NMP-ST-R2及

64.0 g之NMP，並進行攪拌。其後，添加 γ -APS之1%NMP溶液9.6 g，於25°C下攪拌1小時而實施奈米二氧化矽之表面處理。於該溶液中添加12.1 g之DABA並攪拌1小時之後，進而添加12.0 g之PMDA-HS並攪拌12小時而獲得含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為100 mol%，DABA為100 mol%，奈米二氧化矽之含量相對於聚醯胺酸100重量份為40重量份。再者，該反應溶液中之二胺成分及四羧酸二酐成分之添加濃度相對於總反應溶液為18.5重量%。

<含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80°C乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5°C/min自20°C升溫至350°C，並以350°C加熱1小時而獲得聚醯亞胺之厚度為10 μm 之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜剝離，並實施含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

(比較例5)

<含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加48.0 g之有機二氧化矽溶膠：DMAC-ST(日產化學工業公司製造，分散介質：N,N-二甲基乙醯胺，奈米二氧化矽含量：20重量份，平均粒徑：10~15 nm)及48.0 g之NMP，並進行攪拌。其後，添加 γ -APS之1%NMP溶液9.6 g，於25°C下攪拌1小時而實施奈米

二氧化矽之表面處理。於該溶液中添加4,4'-二胺基二苯醚(以下，有時稱為4,4'-ODA)11.3 g並攪拌1小時之後，進而添加12.6 g之PMDA-HS並攪拌12小時，而獲得含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為100 mol%，4,4'-ODA為100 mol%，奈米二氧化矽之含量相對於聚醯胺酸100重量份為40重量份。再者，該反應溶液中之二胺成分及四羧酸二酐成分之添加濃度相對於總反應溶液為18.5重量%。

<含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 自20 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至350 $^{\circ}\text{C}$ ，並以350 $^{\circ}\text{C}$ 加熱1小時而獲得聚醯亞胺之厚度為10 μm 之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜剝離，並實施含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

(比較例6)

<含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液之合成>

於具備具有不鏽鋼製之攪拌棒之攪拌機、及氮氣導入管之500 mL之玻璃製之可分離式燒瓶中添加24.0 g之有機二氧化矽溶膠：NMP-ST-R2及72.0 g之NMP，並進行攪拌。其後，添加 γ -APS之1%NMP溶液7.2 g，於25 $^{\circ}\text{C}$ 下攪拌1小時而實施奈米二氧化矽之表面處理。於該溶液中添加3,3'-二羥基聯苯胺(以下，有時稱為HAB)11.8 g並進行攪拌而使其溶解之後，添加12.2 g之PMDA-HS並攪拌12小時而獲得含奈米二氧化矽之聚醯胺酸

溶液(反應溶液)。關於各單體之添加比率，將總二胺成分設為100 mol%時，PMDA-HS為100 mol%，HAB為100 mol%，奈米二氧化矽之含量相對於聚醯胺酸100重量份為30重量份。再者，該反應溶液中之二胺化合物及四羧酸二酐之添加濃度相對於總反應溶液為19.0重量%。

<含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之製作>

利用棒式塗佈機將所獲得之聚醯胺酸溶液以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式流延於兩邊150 mm、厚度0.7 mm之正方形之無鹼玻璃板(Corning公司製造之Eagle XG)上，並於熱風烘箱內以80 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥30分鐘。其後，於氮氣氛圍下以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 自20 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至350 $^{\circ}\text{C}$ ，並以350 $^{\circ}\text{C}$ 加熱1小時而獲得聚醯亞胺之厚度為10 μm 之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜與玻璃板之積層體。自玻璃板將含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜剝離，並實施含奈米二氧化矽之聚醯亞胺膜之物性之評價。將評價結果示於表2中。

[產業上之可利用性]

期待將本發明之一實施形態之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺用作例如TFT基板材料、ITO基板材料、印刷物、彩色濾光片、可撓性顯示器構件、抗反射膜、全息圖、光學構件或建築材料及結構物。

【發明申請專利範圍】

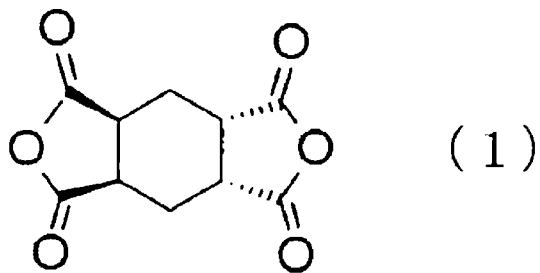
【第1項】

一種含奈米二氧化矽之聚醯胺酸，其特徵在於包含作為脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺之聚合物的聚醯胺酸及奈米二氧化矽。

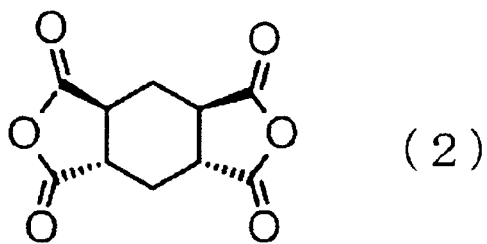
【第2項】

如請求項1之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸，其中上述脂環式四羧酸二酐具有選自式(1)~(4)之群之結構，

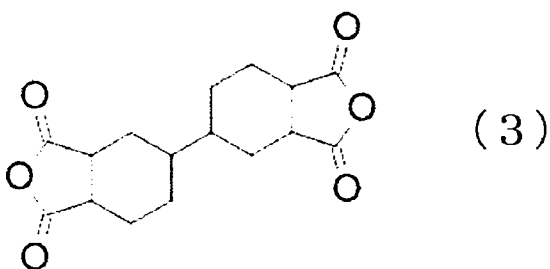
[化1]



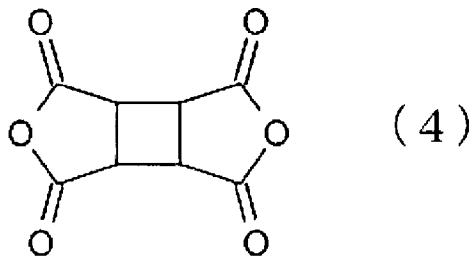
[化2]



[化3]



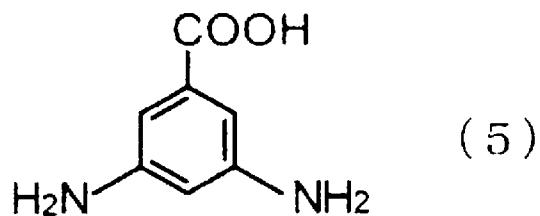
[化4]



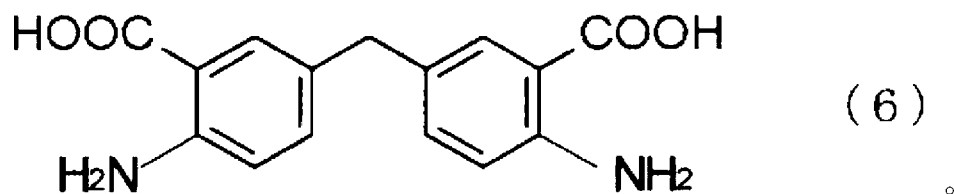
【第3項】

如請求項1或2之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸，其中上述含有羧基之芳香族二胺中之至少一者為具有式(5)或(6)所表示之結構之二胺，

[化5]



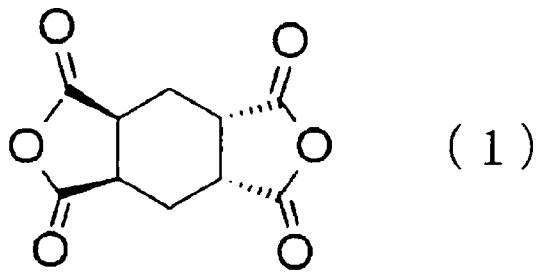
[化6]



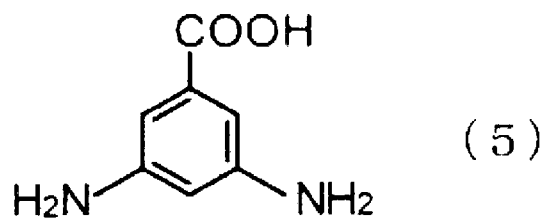
【第4項】

如請求項1至3中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸，其中上述脂環式四羧酸二酐具有下述式(1)所表示之結構，且上述含有羧基之芳香族二胺具有下述式(5)所表示之結構，

[化7]



[化8]

**【第5項】**

如請求項1至4中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸，其中上述奈米二氧化矽之含量相對於上述聚醯胺酸100重量份為5重量份以上且50重量份以下。

【第6項】

一種含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液，其特徵在於包含如請求項1至5中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸及有機溶劑。

【第7項】

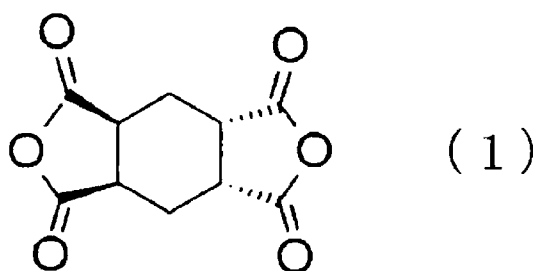
一種含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其特徵在於包含作為脂環式四羧酸二酐與含有羧基之芳香族二胺之醯亞胺化物的聚醯亞胺及奈米二氧化矽。

【第8項】

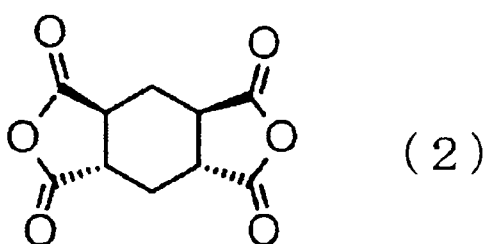
如請求項7之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其中上述脂環式四羧酸二

酞具有選自式(1)~(4)之群之結構，

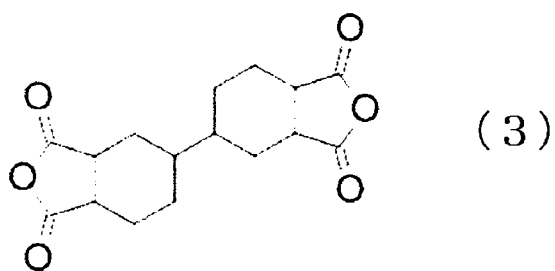
[化9]



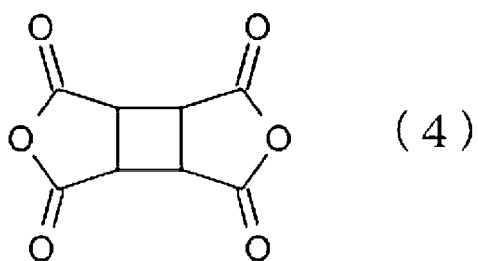
[化10]



[化11]



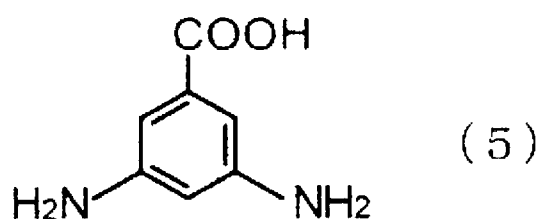
[化12]



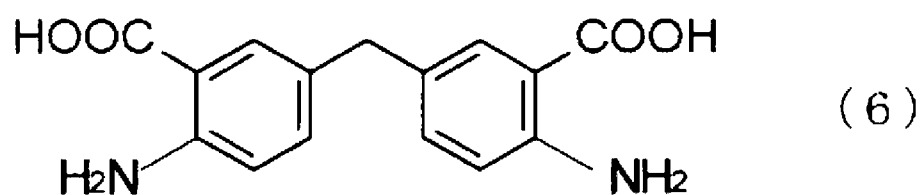
【第9項】

如請求項7或8之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其中上述含有羧基之芳香族二胺中之至少一者具有式(5)或(6)所表示之結構，

[化13]



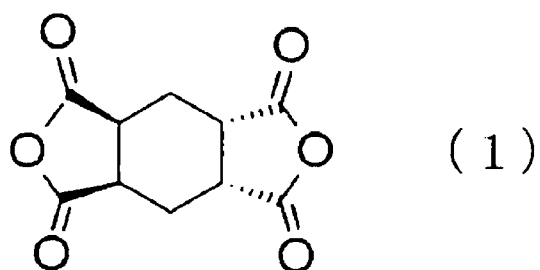
[化14]



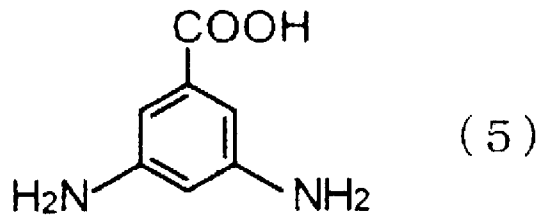
【第10項】

如請求項7至9中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其中上述脂環式四羧酸二酐具有下述式(1)所表示之結構，且上述含有羧基之芳香族二胺具有下述式(5)所表示之結構，

[化15]



[化16]

**【第11項】**

如請求項7至10中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其中上述奈米二氧化矽之含量相對於上述聚醯亞胺100重量份為5重量份以上且50重量份以下。

【第12項】

如請求項7至11中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其膜厚為10 μm 時之波長400 nm之透光率為60%以上。

【第13項】

如請求項7至12中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其膜厚為10 μm 時之截止波長為310 nm以上且390 nm以下。

【第14項】

如請求項7至13中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其膜厚為10 μm 時之100~250 $^{\circ}\text{C}$ 下之線熱膨脹係數為50 ppm/K以下。

【第15項】

如請求項7至14中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺，其中將面內之折射率中之最大者設為 n_x ，將最小者設為 n_y ，將厚度方向之折射率設為 n_z 時，滿足 $n_x - n_y < 0.0010$ ，且 $(n_x + n_y)/2 - n_z < 0.0150$ 之關係。

【第16項】

一種含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體，其特徵在於包含基材、及如請求項7至15中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺。

【第17項】

一種含奈米二氧化矽之聚醯亞胺積層體之製造方法，其特徵在於包括：

將如請求項1至5中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸流延於基板上之步驟、及

將上述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸加熱醯亞胺化之步驟。

【第18項】

一種含奈米二氧化矽之聚醯亞胺之製造方法，其特徵在於包括：

將如請求項6之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液流延於基板上之步驟、

將上述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液加熱醯亞胺化之步驟、及

將加熱醯亞胺化後之步驟中所獲得之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺自上述基板剝離之步驟。

【第19項】

一種可撓性裝置基板之製造方法，其特徵在於包括在由如請求項1至5中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸獲得之聚醯亞胺上形成電子元件的步驟。

【第20項】

一種可撓性裝置基板之製造方法，其特徵在於包括：

將如請求項1至5中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸流延於基板上之步驟、

將上述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸加熱醯亞胺化之步驟、及
於經加熱醯亞胺化之聚醯亞胺上形成電子元件之步驟。

【第21項】

一種可撓性裝置基板之製造方法，其特徵在於包括：

將如請求項1至5中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯胺酸流延於基板上之步驟、

將上述含奈米二氧化矽之聚醯胺酸加熱醯亞胺化之步驟、及
於經加熱醯亞胺化之聚醯亞胺上形成電子元件，並自基板剝離之步驟。

【第22項】

一種可撓性裝置基板，其特徵在於包含如請求項7至15中任一項之含奈米二氧化矽之聚醯亞胺、及電子元件。